

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80942

(43)公開日 平成11年(1999)3月26日

(51)Int.Cl.⁶
C 23 C 14/34
14/14

識別記号

F I
C 23 C 14/34
14/14

A
Z

審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-261108

(22)出願日 平成9年(1997)9月10日

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー
東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 叶野 治

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株式
会社ジャパンエナジー磯原工場内

(72)発明者 入間田 修一

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株式
会社ジャパンエナジー磯原工場内

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54)【発明の名称】 Taスパッターベットとその製造方法及び組立体

(57)【要約】

【課題】 パーティクルが少なく、抵抗値のばらつきの少ないTa膜及びTaNx膜を得ることができる安価なTaターゲットの開発。

【解決手段】 平均結晶粒径が0.1-300 μm でかつそのばらつきが $\pm 20\%$ 以下、酸素濃度が50ppm以下、Na $\leq 0.1\text{ppm}$ 、K $\leq 0.1\text{ppm}$ 、U $\leq 1\text{ppb}$ 、Th $\leq 1\text{ppb}$ 、Fe $\leq 5\text{ppm}$ 、Cr $\leq 5\text{ppm}$ 、Ni $\leq 5\text{ppm}$ 、高融点金属元素の含有量の合計が50ppm以下であるTaスパッターベット。好ましくは、{110}、{200}及び{211}の3つの面の強度比の総和が55%以上で、かつそのばらつきが $\pm 20\%$ 以下、水素濃度が20ppm以下、スパッタ表面部分の平均粗さ(Ra)が0.01-5 μm 、スパッタ表面部分の酸化物層の厚さが20nm以下、ターゲットのスパッタされた物質が堆積する部分を粗化面とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 平均結晶粒径が0.1~300μmでかつ平均結晶粒径の場所によるばらつきが±20%以下であり、(ロ) 酸素濃度が50ppm以下であり、そして(ハ) 不純物濃度について、Na≤0.1ppm、K≤0.1ppm、U≤1ppb、Th≤1ppb、Fe≤5ppm、Cr≤5ppm、Ni≤5ppm、そして高融点金属元素(Hf、Nb、Mo、W、Ti及びZr)の含有量の合計が50ppm以下であることを特徴とするTaスパッタターゲット。

【請求項2】 {110}、{200}及び{211}の3つの面の強度比の総和が55%以上で、かつ場所による3つの面の強度比の総和のばらつきが±20%以下であることを特徴とする、請求項1のTaスパッタターゲット。

【請求項3】 水素濃度が20ppm以下であることを特徴とする、請求項1乃至2のTaスパッタターゲット。

【請求項4】 スパッタされる表面部分の平均粗さ(Ra)が0.01~5μmであることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項のTaスパッタターゲット。

【請求項5】 スパッタされる表面部分の酸化物層の厚さが200nm以下であることを特徴とする、請求項1~4のいずれか1項のTaスパッタターゲット。

【請求項6】 ターゲットのスパッタされた物質が堆積して成膜される部分を粗化面としたことを特徴とする、請求項1~5のいずれか1項のTaスパッタターゲット。

【請求項7】 酸素濃度が50ppm以下であり、そして不純物濃度について、Na≤0.1ppm、K≤0.1ppm、U≤1ppb、Th≤1ppb、Fe≤5ppm、Cr≤5ppm、Ni≤5ppm、そして高融点金属元素(Hf、Nb、Mo、W、Ti及びZr)の含有量の合計が50ppm以下であるTaインゴットを調製し、冷間鍛造と冷間圧延のいずれかもしくはその組み合わせで加工し、そして最後にターゲットに機械加工するTaターゲットの製造方法において、前記冷間鍛造と冷間圧延の加工途中に、真空中で昇温速度：10°C/分以上、及び保持温度：800~1200°Cの熱処理を行うことにより平均結晶粒径が0.1~300μmでかつ平均結晶粒径の場所によるばらつきが±20%以下とすることを特徴とする請求項1のTaスパッタターゲットの製造方法。

【請求項8】 請求項1~6のいずれか1項のTaスパッタターゲットと、該ターゲットに結合されたバックングプレートとを具備することを特徴とする、Taスパッタターゲット組立体。

【請求項9】 バッキングプレートの、スパッタされた物質が堆積して成膜される部分を粗化面としたことを特徴とする、請求項8のTaスパッタターゲット組立体。

【請求項10】 Taスパッタターゲットとバックングプレートとが金属結合されていることを特徴とする、請求項8乃至9のTaスパッタターゲット組立体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Taスパッタターゲットとその製造方法及び組立体に関するものであり、特にLSIにおける電極及び配線の拡散バリア層としてのTa膜又はTaN膜の形成に用いられるTaスパッタターゲットとその製造方法及び組立体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまでLSI用の電極及び配線材料としてAl及びAl合金が使われてきたが、LSIの集積度が上がるにつれて、より耐エレクトロマイグレーション(EM)性並びに耐ストレスマイグレーション(SM)性に優れるCuの使用が検討されている。ところが、Cuは、層間絶縁膜として用いられるSiO中に容易に拡散するため、Cuを拡散バリア層で取り囲む必要がある。これまでには、Tiターゲットを窒素中で反応性スパッタすることによって形成したTiNをバリア層としてきたが、近年、Taターゲットを用いて成膜されるTa膜やTaターゲットを用いて窒素中で反応性スパッタすることによって形成する、より熱的に安定でバリア性に優れるTaN膜が注目されている。

【0003】本発明者らは、市販の幾種かのTaターゲットを用いてTa層及びTaN層を形成することを試みたが、成膜したウエハ上のパーティクル数は多く、またTa膜及びTaN膜のシート抵抗値も高く、かつそのばらつきも大きかったことから、TiNと較べてバリア性に優れるものの、実用に供するに至らなかった。また、拡散バリア層としてのTa膜及びTaN膜にはどの程度の純度が必要とされるかについてはいまだ不明であり、例えば、特公平6-21346には、フッ化タンタルカリウム結晶の析出とナトリウム還元を採用する湿式精製工程を経て高融点金属元素を3ppm以下にまで低減する方法が開示されているが、特別な精製工程によるコスト増加は工業的に無視できないものがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来のTaターゲットを用いてTa膜及びTaN膜を成膜すると、パーティクルが多く発生してしまう。また、その膜のシート抵抗も高く、抵抗値のばらつきも大きい。特別な精製工程によるコスト増加は工業的に無視できない。本発明は、これらの問題点を解決することを課題としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】従来のTaターゲットを用いてTa膜及びTaN膜を成膜すると、パーティクルが多く発生する原因について究明した結果、これらタ

ゲットは平均結晶粒径が400~500μmのものであり、平均粒径の大きいことがパーティクルが多く発生する原因の一つとなっていることが判明した。また、パーティクル防止にはターゲット中の酸化物の粒子の数を減らすことが有効であることも判明した。成膜後のシート抵抗値を下げるためには、できるかぎり酸素量は低いことが好ましく、またシート抵抗のばらつきを小さくするには、結晶粒径のばらつきを抑えることが有効であることも判明した。Ta膜及びTaN膜中のアルカリ金属、放射性元素及び遷移金属の不純物量は半導体ターゲットに求められる値を満たせばよく、高融点金属元素は、余り多く存在するとTa膜及びTaN膜のシート抵抗を上昇させてしまうが、拡散バリア用途においては、50ppm以下であれば、ある程度存在しても全く問題がなく、3ppm未満にまで高純度化する必要性は特にないことも確認された。したがって、工業的に見たとき、コストの面で不利となる特公平6-21346号に示されたような湿式精製工程を経ることなくターゲットを製造することができることが見い出された。

【0006】こうした観点にたって、本発明は、(1)(イ)平均結晶粒径が0.1~300μmでかつ平均結晶粒径の場所によるばらつきが±20%以下であり、(ロ)酸素濃度が50ppm以下であり、そして(ハ)不純物濃度について、Na≤0.1ppm、K≤0.1ppm、U≤1ppb、Th≤1ppb、Fe≤5ppm、Cr≤5ppm、Ni≤5ppm、そして高融点金属元素(Hf、Nb、Mo、W、Ti及びZr)の含有量の合計が50ppm以下であることを特徴とするTaスパッタターゲットを提供するものである。

【0007】更に、成膜速度と関連して、本発明者は、ターゲットの配向性を、原子密度の高い{110}、{200}、{211}の3面のスパッタ面における面積率の総和を55%以上にすることによって、成膜速度が向上し、その3つの面の面積率の総和のターゲット面内のばらつきを±20%以内にすることによって、ウエハ内の膜質均一性が保たれることを見い出した。そこで、本発明はまた、(2){110}、{200}及び{211}の3つの面の強度比の総和が55%以上で、かつ場所による3つの面の強度比の総和のばらつきが±20%以下であることを特徴とする、上記のTaスパッタターゲットを提供する。

【0008】パーティクルの原因となるスパッタ装置内の部品や側壁に付着したTaN膜の剥離を防ぐためペースティングと呼ばれるTa膜を成膜するプロセスを行っている。Ta膜中に水素原子が含まれる場合、Ta膜の膜応力が高くなるため、スパッタ装置内の部品や側壁から、Ta/TaN膜が剥離し易くなり、ウエハ上のパーティクルの数の増加の原因となる。本発明者は、ターゲット中の水素濃度を20ppm以下にすることで、実用上問題のないレベルのパーティクル数まで下げるこ

とを見い出した。従って、本発明は更に、(3)水素濃度が20ppm以下であることを特徴とする、上記のいずれかのTaスパッタターゲットを提供する。

【0009】ターゲット使用の初期段階の、スパッタ面の仕上加工による表面ダメージ層の部分をスパッタしているときのパーティクルの数は多い。本発明者らはTaターゲットにおいて、表面仕上げ後の平均粗さ(Ra)を少なくすることで、表面ダメージ層を減少させることを見い出した。本発明は更に、(4)スパッタされる表面部分の平均粗さ(Ra)が0.01~5μmであることを特徴とする、上記のいずれかのTaスパッタターゲットを提供する。

【0010】ターゲット表面に酸化物層が形成されていると、異常放電が発生してパーティクルの増加の原因となっている。本発明者らは、Taターゲットにおいて、酸化物層の厚さを200nm以下にすることで、スパッタ初期の異常放電を減少させ、パーティクル数の減少が可能であることを見い出した。そこで、本発明はまた、(5)スパッタされる表面部分の酸化物層の厚さが200nm以下であることを特徴とする、上記のいずれかのTaスパッタターゲットを提供する。

【0011】ターゲットのエロージョン部以外の部分は、スパッタリングの進行と共にTa層又はTaN層が堆積してしまう。この膜がある厚さ以上になると剥離してパーティクルの原因となってしまう。本発明者らは、Taターゲットの、スパッタチャンバー内に曝される非エロージョン部の表面を粗化することで、荒した下地のアンカー効果によって再デポ膜が剥離しにくくなつて、パーティクル数が減少することを見い出した。そこで、本発明はまた、(6)ターゲットのスパッタされた物質が堆積して成膜される部分を粗化面としたことを特徴とする上記のいずれかのTaスパッタターゲットを提供する。

【0012】製造方法と関連して、本発明は更に、酸素濃度が50ppm以下であり、そして不純物濃度について、Na≤0.1ppm、K≤0.1ppm、U≤1ppb、Th≤1ppb、Fe≤5ppm、Cr≤5ppm、Ni≤5ppm、そして高融点金属元素(Hf、Nb、Mo、W、Ti及びZr)の含有量の合計が50ppm以下であるTaインゴットを調製し、冷間鍛造と冷間圧延のいずれかもしくはその組み合わせで加工し、そして最後にターゲットに機械加工するTaターゲットの製造方法において、前記冷間鍛造と冷間圧延の加工途中に、真空中で昇温速度：10°C/分以上、及び保持温度：800~1200°Cの熱処理を行うことにより平均結晶粒径が0.1~300μmでかつ平均結晶粒径の場所によるばらつきが±20%以下とすることを特徴とする上記(1)のTaスパッタターゲットの製造方法を提供する。

【0013】また別の様相において、本発明は、上記の

いずれかのTaスパッタターゲットと、該ターゲットに結合されたバッキングプレートとを具備することを特徴とする、Taスパッタターゲット組立体を提供する。バッキングプレートの、スパッタされた物質が堆積して成膜される部分を粗化面とすることが好ましい。成膜速度を上げるために高出力でスパッタする場合、Taスパッタターゲットとバッキングプレートとを金属結合するのが良い。

【0014】

【発明の実施の形態】LSI用の電極及び配線材料として、LSIの集積度が上がるにつれて、より耐エレクトロマイグレーション(EM)性並びに耐ストレスマイグレーション(SM)性に優れるCuの使用が検討されている。この場合、Cuを拡散バリア層で取り囲む必要があり、Taターゲットを用いて得られるTa層、又はTaターゲットを用いて窒素中で反応性スパッタすることによって形成する、より熱的に安定でバリア性に優れるTa_Nx(x=0.5~1.3)層が注目されている。ところが、従来からのターゲットを用いた場合、パーティクルが多く発生し、また、その膜のシート抵抗も高く、抵抗値のばらつきも大きい。

【0015】スパッタリング時のパーティクル発生数を減少させるには、ターゲットの結晶粒径を微細にすることと、ターゲット中の酸化物の粒子の数を減らすことが有効である。さらには、成膜後のシート抵抗値を下げるためには、できるかぎり酸素量は低いことが好ましい。また、中心部と外周近傍といった、場所による結晶粒径のばらつきを抑えることは、シート抵抗のばらつきを小さくするのに有効である。平均結晶粒径が0.1~3.0μmでかつ平均結晶粒径の場所によるばらつきが±2.0%以下であることが必要である。また、酸素濃度は50ppm以下とされる。本発明においては、Ta膜の比抵抗は270μΩcm以下そしてウエハ内の比抵抗のばらつき(σ)は、3σとして表示して、3σ≤4.5%を実現することができる。結晶粒径を微細にすることは、冷間鍛造または冷間圧延後の熱処理温度、時間を最適化することにより実現できる。つまり、冷間鍛造または冷間圧延時の加工率を大きくし、それにつづく熱処理は再結晶化を始める温度以上のできるだけ低い温度まで急速に加熱し、必要以上の大きさまで結晶粒径が粗大化する前に冷却することによって実現できる。また、冷間鍛造と冷間圧延を比較した場合、圧延法のほうが、均一な加工量を導入することが容易なため、結晶粒径のばらつきを抑えるには冷間圧延法が望ましい。冷間鍛造と冷間圧延の加工途中に、真空中で昇温速度：10°C/分以上、及び保持温度：800~1200°Cの熱処理を行うことが推奨される。また、パーティクルの発生を減少させるためには、酸素量は多くとも、熱処理温度におけるTa中の酸素の固溶限界以下でなければならない。さらには、上述したように、成膜後のシート抵抗値を下げるた

めには、できるかぎり酸素量は低いことが好ましい。Ta膜及びTa_N膜中のアルカリ金属、放射性元素及び遷移金属の不純物量は半導体ターゲットに求められる値を満たせば十分である。Taの場合、インゴット作製以降の工程では、酸素、不純物成分を減らすことは困難なため、予め酸素量が50ppm以下、不純物量が半導体ターゲットに求められる値、すなわちNa≤0.1ppm、K≤0.1ppm、U≤1ppb、Th≤1ppb、Fe≤5ppm、Cr≤5ppm、Ni≤5ppmを満たすインゴットを用いる必要がある。市販されている高純度Ta粉末を電子ビーム溶解工程を採用して溶解することによりこれら不純物を除去することができる。なお、高融点金属元素は、余り多く存在するとTa膜及びTa_N膜のシート抵抗を上昇させてしまうため合計50ppmを上限値とするが、用途を拡散バリアと考えた場合、それ以下であれば、ある程度存在しても全く問題ないため、3ppm未満にまで高純度化する必要性は特にない。3ppm未満にまで高純度化することにより、キャバシタ材として電荷を蓄積する用途ではリーク電流低減に効果が認められるものの、拡散バリア用途では特にその必要性はないのである。したがって、工業的に見たとき、コストの面で不利となる特公平6-21346号に示されたような湿式精製工程を経ることなく市販の高純度Ta粉末を使用して、電子ビーム溶解によるだけで本発明目的の純度のTaターゲットを製造することができる。このような不純物濃度のインゴットを用いて、加工(冷間鍛造、冷間圧延)及び、熱処理を加えて結晶粒径150μm、酸素濃度20ppmのターゲットを作製し、Ta膜及びTa_N膜を成膜したところ、平均粒径が500μmのターゲットを用いたときと較べ、パーティクル数は劇的に減少した。

【0016】電子ビーム溶解法などによる結晶粒径が1mm以上の原料インゴットを用いた場合、単軸方向に冷間鍛造・冷間圧延をしたときは、熱処理しても原料インゴットにあった粗大粒が残ってしまう。このターゲットを用いてスパッタ成膜を進めたときに、粗大粒間の結晶粒界に「ノジュール」と呼ばれる突起物状の付着物が形成し、このノジュールがパーティクルの発生源となってウエハ上のパーティクルが増加する。この粗大粒を無くすには、締め鍛造とすえ込み鍛造とを組み合わせるなどして、2軸以上の方から加工し塑性変形させる必要がある。厚さ方向に加工するには、均等な加工量が導入できる圧延法が優れているが、加工できる厚さに制限があり、インゴットの厚さが幅よりも大きい場合、目的とする方向に加工するのは難しい。このような場合、鍛造法が用いられる。従って通常は、はじめに冷間鍛造でインゴットの高さを出し、続いて圧延できる厚さまで冷間鍛造した後、冷間圧延で目的とする厚さまで加工する。もちろん、冷間圧延できる高さ、厚さの範囲内であれば、冷間圧延のみで加工してもよく、加工量が一定になるよ

うに注意して行うならば、冷間鍛造のみで加工を行ってもよい。

【0017】ところで、2軸以上の方から微細粒を得るために必要な加工量を加えると、インゴットに割れが生じてしまう。このインゴット割れを防ぐためには、冷間加工の途中に熱処理を行って、インゴット内の歪を取り除けばよい。そしてその後、1軸方向に冷間加工、望ましくは冷間圧延を行って、微細粒を得るために必要な加工量を加え、上で述べたように最適条件での熱処理を行って目的とする微細な結晶粒のターゲットを得ることができる。Taは、ここで行うような熱処理温度で酸素に触れると、急速に酸素が内部に拡散しターゲット中の酸素濃度が上昇しパーティクルの増加の原因となってしまうため、ここで行う熱処理は真空中のように酸素と触れることを極力避けた方法で行わなければならない。

【0018】ターゲットの結晶方位によって、スパッタ効率が変わることから、スパッタ面の結晶方位を揃えることも重要である。ターゲット面内の結晶方位の分布を揃えることによって、成膜したウエハ内の膜圧均一性が保たれる。ターゲットの配向性を、原子密度の高い{110}、{200}、{211}の3面のスパッタ面における面積率の総和を55%以上にすることによって、配向性がランダムなものと較べて成膜速度が向上し、またその3つの面の面積率の総和のターゲット面内のばらつきを±20%以内にすることによって、ウエハ内の膜質均一性が保たれる。

【0019】新しいターゲットの使いはじめに行うバーンイン時や、一定枚数のウエハにTaNを成膜した後に、パーティクルの原因となるスパッタ装置内の部品や側壁に付着したTaN膜の剥離を防ぐためペースティング(N_2 反応性スパッタリングの間にArでノーマルスパッタリングする方法である。一般に窒化膜は、剥離し易いに対しメタル膜は粘いので、TaN膜上にTa膜を付けることによって剥離によるパーティクルを防止することが可能とし、メタル膜でのり付けするイメージなのでペースティング(pasting)と云い、メンテナンスの一種である)と呼ばれるTa膜を成膜するプロセスを行っている。Ta膜中に水素原子が含まれる場合、Ta膜の膜応力が高くなるため、スパッタ装置内の部品や側壁から、Ta/TaN膜が剥離し易くなり、ウエハ上のパーティクルの数の増加の原因となる。ターゲット中の水素濃度を20ppm以下にすることで、実用上問題のないレベルのパーティクル数まで下げができる。

【0020】ターゲット使用の初期段階の、スパッタ面の仕上加工による表面ダメージ層の部分をスパッタしているときのパーティクルの数が多い。このため、バーンインと呼ばれる表面ダメージ層を取り除くためにスパッタするプロセスがある。この表面ダメージ層が厚いと、バーンインを長くする必要が生じてしまう。LSI製造

プロセスの効率を向上させるためには、表面ダメージ層を少なくして初期のパーティクルを抑える必要がある。Taターゲットにおいて、機械研磨仕上げすることにより、表面仕上げ後の平均粗さ(Ra)を少なくすることで、表面ダメージ層を減少させることができ、平均粗さ(Ra)が、0.01~5μmとすることで、実用上問題のない範囲での表面ダメージ層の厚さになる。Raを0.01μm以下にしても、加工コストが上昇することに加えて、表面ダメージ層の厚さが少なくなるものの、パーティクル数には自然酸化膜の影響が支配的になることから、効果はない。

【0021】ターゲット使用の初期段階において、ターゲット表面に酸化物層が形成されると、異常放電が発生してパーティクルの増加の原因となる。Taターゲットにおいて、機械研磨仕上げしたものと、さらに化学研磨することにより酸化物層の厚さが200nm以下、好ましくは20nm以下にすることで、スパッタ初期の異常放電を減少させ、パーティクル数を減少させることができる。

【0022】スパッタ中は、ターゲットのエロージョン部以外の部分は、Ta層又はTaN層が堆積してしまう(この膜を再デボ膜と呼ぶ)。この膜がある厚さ以上になると剥離してパーティクルの原因となってしまう。Taターゲットを用いてのスパッタの際に、バッキングプレートを含むTaターゲット(ターゲット組立)の、スパッタチャンバー内に曝される非エロージョン部の表面をサンドブラスト、エッチング等によって、粗化する(荒す)ことで、粗化した下地のアンカー効果によって再デボ膜が剥離しにくくなつて、パーティクル数が減少する。

【0023】成膜速度を上げるために高出力でスパッタする場合、ターゲット組立を構成するターゲットとバッキングプレート間のロウ材の融点を超えた、ターゲット表面の温度が上昇し、Taの回復温度や再結晶温度を超えて、ターゲット組織を変化させることができる。Taターゲットについて、ターゲットとバッキングプレートを拡散接合法等の金属結合をさせることで高温に耐えるようにすることができる。また、バッキングプレートに十分な強度を持ち、熱伝導の良い、Al合金や、Cu及びCu合金を用いることでターゲット組織の変化を抑えることができる。

【0024】

【実施例】

(実施例1) TaのEBインゴット(形状:φ130mm×60mmh)をφ100mm×100mmhまで冷間で締め鍛造した後、φ160mm×40mmtまで冷間でえ込み鍛造した。これを、昇温速度15°C/分で昇温し、1200°C×2時間の真空熱処理をし、さらに厚さ10mmまで冷間圧延した。次に再度、昇温速度15°C/分で昇温し、1000°C、2時間、真空中で熱処

理した後、ターゲット形状に機械加工した。このターゲットの中心部の平均結晶粒径は $150\text{ }\mu\text{m}$ であり、中心から 12 cm 程離れた外周近傍の平均粒径は $130\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、不純物の分析値は、O: 20 ppm 、H: 30 ppm 、Na: < 0.01 ppm 、K: < 0.01 ppm 、U: < 0.01 ppb 、Th: < 0.01 ppb 、Fe: 0.01 ppm 、Cr: < 0.1 ppm 、Ni: < 0.1 ppm であり、高融点元素は、Hf: 1 ppm 、Nb: 10 ppm 、Mo: 1 ppm 、W: 3 ppm 、Ti: < 0.1 ppm 、Zr: 3 ppm で、計 18 ppm であった。また、{110}、{200}、{211} の 3 つの面の強度比の総和は 61% であった。このターゲットを用いてスパッタを行い、6 インチ径のウエハ上のパーティクルの数を測定したところ、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数はスパッタリング初期は 52 個、 300 kWh まででは 30 個であった。また、Ta 膜の比抵抗は $270\text{ }\mu\Omega\text{ cm}$ で、ウエハ内のばらつきは、 $3\sigma = 4.5\%$ であり、バリア特性も良好であった。

【0025】(実施例2) 水素濃度が 15 ppm の Ta の EB インゴットを用いて、実施例1と同じプロセスでターゲットを作製した。不純物の分析値は、O: 25 ppm 、Na: < 0.01 ppm 、K: < 0.01 ppm 、U: < 0.01 ppb 、Th: < 0.01 ppb 、Fe: 0.01 ppm 、Cr: < 0.1 ppm 、Ni: < 0.1 ppm 、Hf: 2 ppm 、Nb: 9 ppm 、Mo: 1 ppm 、W: 4 ppm 、Ti: < 0.1 ppm 、Zr: 1 ppm であった。このターゲットの中心部の平均結晶粒径は $150\text{ }\mu\text{m}$ であり、中心から 12 cm 程離れた外周近傍の平均粒径は $135\text{ }\mu\text{m}$ であった。また {110}、{200}、{211} の 3 つの面の強度比の総和は 60% であった。途中、数回の Ta ベースティングを行って、 300 kWh までスパッタしたところで、6 インチ径のウエハ上のパーティクルの数を測定したところ、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数は 20 個だった(なお、実施例1のターゲット(H: 30 ppm)で、 300 kWh までスパッタしたところでのパーティクル数は、30 個)。バリア特性は良好であった。

【0026】(実施例3) 実施例2と同様に機械加工まで終えたターゲットのスパッタ面(このとき、 $R_a = 15\text{ }\mu\text{m}$)を、機械研磨仕上げをして、 $R_a = 0.3\text{ }\mu\text{m}$ とした。このターゲットを用いてスパッタを行い、スパッタ初期において 6 インチ径のウエハ上のパーティクルの数を測定したところ、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数は 30 個(なお、実施例2のターゲットのスパッタ初期のパーティクル数は 52 個)であり、 300 kWh まででは 16 個であった。

【0027】(実施例4) 実施例3のターゲットと同様に機械研磨仕上げしたものを、さらに化学研磨をして、表面酸化物層を除去した。このターゲット表面の R_a

は、 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ であった。オージェ電子分析装置で深さ分析を行って、酸化物層の厚さを測定したところ、実施例3のターゲットで 100 nm (実施例6: 250 nm) であったのに対し、このターゲットは 15 nm であった。このターゲットを用いてスパッタを行い、スパッタ初期において 6 インチ径のウエハ上のパーティクルの数を測定したところ、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数は 26 個であり、 300 kWh まででは 13 個であった。

【0028】(実施例5) 実施例2のターゲットで、ターゲット側面などの逆に成膜される部分を、サンドブラストによって、表面を荒したものについてスパッタを行い、6 インチ径のウエハ上のパーティクルの数を測定したところ、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数は初期 52 個、 300 kWh まで 14 個であった。

【0029】(実施例6) 実施例2のターゲットで、A1 合金 (A5052) 製のバッキングプレートに拡散接合法でボンディングした(接合温度: $300\text{ }-\text{ }650\text{ }^\circ\text{C}$)。このターゲットについて、 $10\text{ W}/\text{cm}^2$ のスパッタパワー密度で、30 秒間スパッタ、90 秒間停止というサイクルを 30 回繰り返した後で、ターゲットの結晶粒径を測定したところ $150\text{ }\mu\text{m}$ と変わらなかった。パーティクル数は初期 38 個、 300 kWh まで 18 個であった。

【0030】(比較例1) 実施例2のターゲットと同一ロットのインゴットを $\phi 130\text{ mm} \times 60\text{ mmh}$ に切りだし、冷間締め鍛造を行わず、直接 $\phi 160\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ まで冷間でえ込み鍛造を行った。これを、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 時間、真空中で熱処理し、この円板を厚さ 10 mm まで冷間でえ込み鍛造し、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 時間、真空中で熱処理し、ターゲット形状に機械加工した。このターゲットの組織は、 $10\text{ }-\text{ }20\text{ mm}$ 程度の粗大結晶のなかに、細かな結晶をもつ組織であった。中心部の平均粒径は $500\text{ }\mu\text{m}$ 、中心から 12 cm 程離れた外周近傍の平均粒径は $300\text{ }\mu\text{m}$ であった。また {110}、{200}、{211} の 3 つの面の強度比の総和が 59% であった。このターゲットを用いてスパッタを行い、6 インチ径のウエハ上のパーティクルの数を測定したところ、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数は初期 80 個、 300 kWh まで 50 個だった。また、Ta 膜の比抵抗は $260\text{ }\mu\Omega\text{ cm}$ ウエハ内の比抵抗のばらつきは、 $3\sigma = 8.5\%$ であった。

【0031】(比較例2) Ta インゴット (O: 80 ppm 、Na: < 0.01 ppm 、K: < 0.01 ppm 、U: < 0.01 ppb 、Th: < 0.01 ppb 、Fe: 0.01 ppm 、Cr: < 0.1 ppm 、Ni: < 0.1 ppm 、Hf: 1 ppm 、Nb: 15 ppm 、Mo: 3 ppm 、W: 3 ppm 、Ti: 1.5 ppm 、Zr: 5 ppm で、高融点金属元素計 27 ppm) を $\phi 130\text{ mm} \times 60\text{ mmh}$ に切りだし、実施例1と同じ方

法でターゲットを作製した。中心部の平均粒径は $15\mu\text{m}$ 、中心から 12cm 程離れた外周近傍の平均粒径は $30\mu\text{m}$ であった。また、{110}、{200}、{211}の3つの面の強度比の総和はが 58% であった。このターゲットを用いてスパッタを行ってスパッタしたところ、6インチ径のウエハ上のパーティクルの数は、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数は初期78個、 300kWh まで50個だった。また、Ta膜の比抵抗は $350\mu\Omega\text{cm}$ ウエハ内の比抵抗のばらつきは、 $3\sigma=4.8\%$ であった。

【0032】(比較例3)実施例2のターゲットと同一ロットのインゴットを $\phi 130\text{mm} \times 60\text{mmh}$ に切りだし、 $\phi 100\text{mm} \times 100\text{mmh}$ まで冷間で締め鍛造した後、 $\phi 160\text{mm} \times 40\text{mmh}$ まで冷間ですえ込み鍛造した。これを厚さ 30mm まで冷間圧延したところで、側面から割れが生じたためこれ以上の加工はできなかった。

【0033】(比較例4)実施例2のターゲットと同一ロットのインゴットを $\phi 130\text{mm} \times 60\text{mmh}$ に切り

だし、 $\phi 112\text{mm} \times 80\text{mmh}$ まで冷間で締め鍛造した後、 $\phi 160\text{mm} \times 40\text{mmh}$ まで冷間ですえ込み鍛造した。これを厚さ 20mm まで冷間圧延したところで圧延を止め、昇温速度 $15^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 1000°C 、2時間、真空中で熱処理した後、ターゲット形状に機械加工した。中心部の平均粒径は $100\mu\text{m}$ 、中心から 12cm 程離れた外周近傍の平均粒径は $500\mu\text{m}$ であった。

{110}、{200}、{211}の3つの面の強度比の総和は 50% であった。このターゲットを用いてスパッタを行い、6インチ径のウエハ上のパーティクルの数を測定したところ、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクル数は初期55個、 300kWh までで42個だった。また、Ta膜の比抵抗は $260\mu\Omega\text{cm}$ ウエハ内の比抵抗のばらつきは、 $3\sigma=8\%$ であった。

【0034】実施例及び比較例のデータをまとめて表1に示す。

【0035】

【表1】

表1 Taターゲット実施例、比較例

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
熱処理温度(1回目)(℃)	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1400	1200	-	1250
熱処理温度(2回目)(℃)	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1350	1300	-	-
粒径ばらつき(%)	150-130	150-135	150-135	150-135	150-135	150-135	150-135	150-130	-	100-600
O (ppm)	13	10	10	10	10	10	10	10	-	100-600
N a (ppm)	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
K (ppm)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
U (ppm)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
T h (ppm)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
F e (ppm)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01
C r (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
N i (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
H f (ppm)	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
N b (ppm)	10	8	9	9	9	9	9	15	9	9
M o (ppm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
W (ppm)	3	4	4	4	4	4	4	4	3	4
T i (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.5	<0.1
Z r (ppm)	3	1	1	1	1	1	1	1	5	1
H (ppm)	30	15	15	15	15	15	15	15	15	15
粗晶粒強度比(%)	61	60	61	60	60	60	59	68	-	50
R a (μm)	2.6	2.5	0.3	0.03	2.6	2.6	2.6	2.6	-	2.6
酸化物層厚さ(㎚)	100	100	100	15	100	250	100	100	-	100
非エロージョン面粗化度(%)	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	-	なし
粒度組合	なし	-	なし							
パーティクル数(初期)	62	52	80	26	52	38	80	76	-	55
パーティクル数(300kHzまで)	30	20	15	13	14	14	90	39	-	42
導電率(μΩ·cm)	270	260	260	260	260	260	260	350	-	260
比抵抗ばらつき(%)	4.5	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	8.5	4.8	-	8
バリア特性	良好	良好								
備考									加工中に割れ発生	

【0036】

【発明の効果】本発明のTaスパッタターゲットの使用により、パーティクルが少なく、抵抗値のばらつきの少ないTa膜及びTa_Nx (x = 0. 5~1. 3) 膜を得

ることができる。工業的に見たとき、コストの面で不利となる特別な温式精製工程を経ることなくターゲットを製造することができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080942

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C23C 14/34
C23C 14/14

(21)Application number : 09-261108

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 10.09.1997

(72)Inventor : KANANO OSAMU

IRUMADA SHIYUUICHI

(54) TA SPUTTERING TARGET, ITS PRODUCTION AND ASSEMBLED BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive Ta target capable of obtaining Ta film and TaNx film containing few particles and low in dispersion in resistance value.

SOLUTION: This target is the one in which the average grain size is regulated to 0.1 to 300 μm , the dispersion thereof in accordance with places is regulated to $\leq\pm20\%$, the concn. of oxygen is regulated to ≤50 ppm, as for the concn. of impurities, ≤0.1 ppm Na, ≤0.1 ppm K, ≤1 ppb U, ≤1 ppm Th, ≤5 ppm Fe, ≤5 ppm Cr and ≤5 ppm Ni are satisfied, and the total of the contents of high m.p. metallic elements (Hf, Nb, Mo, W, Ti and Zr) is regulated to ≤50 ppm. Preferably, the total of the intensity ratios of three planes of {110}, {200} and {211} is regulated to $\geq55\%$, the dispersion thereof in accordance with places is regulated to $\leq\pm20\%$, the concn. of hydrogen is regulated to ≤20 ppm, the average roughness (Ra) in the sputtered surface part is regulated to 0.01 to 5 μm , the thickness of an oxide layer in the sputtered surface part is regulated to ≤200 nm, and the part to be deposited with the sputtered substance in the target is roughened.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.11.2006

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (b) The diameter of average crystal grain is 0.1-300 micrometers, and dispersion by the location of the diameter of average crystal grain is **20% or less. An oxygen density is 50 ppm or less (Ha). (**) -- about high impurity concentration Na<=0.1ppm, K<=0.1 ppm, U<=1ppb, Th<=1ppb, Fe<=5ppm, Cr<=5ppm, nickel<=5ppm, and Ta spatter target characterized by the sum total of the content of a refractory metal element (Hf, Nb, Mo, W, Ti, and Zr) being 50 ppm or less.

[Claim 2] Ta spatter target of claim 1 characterized by for total of the intensity ratio of three fields, {110}, {200}, and {211}, being 55% or more, and dispersion in total of the intensity ratio of three fields by the location being **20% or less.

[Claim 3] Claim 1 thru/or 2 Ta spatter targets characterized by hydrogen concentration being 20 ppm or less.

[Claim 4] Ta spatter target of any 1 term of claims 1-3 characterized by the average of roughness height (Ra) of the surface part by which a spatter is carried out being 0.01-5 micrometers.

[Claim 5] Ta spatter target of any 1 term of claims 1-4 characterized by the oxide layer thickness of the surface part by which a spatter is carried out being 200nm or less.

[Claim 6] Ta spatter target of any 1 term of claims 1-5 characterized by making into a roughening side the part by which the matter with which the spatter of the target was carried out is formed by depositing.

[Claim 7] An oxygen density is 50 ppm or less. About high impurity concentration Na<=0.1ppm, K<=0.1 ppm, U<=1ppb, Th<=1ppb, Fe<=5ppm, Cr<=5ppm, nickel<=5ppm, and a refractory metal element (it Hf(s) and Nb(s)) Ta ingot whose sum total of the content of Mo, W, Ti, and Zr is 50 ppm or less is prepared. In the manufacture approach of Ta target which processes in cold forging, cold rolling, or its combination, and is finally machined at a target In the middle of processing of said cold forging and cold rolling, in a vacuum, by programming-rate:10-degree-C/The above, And retention temperature: The manufacture approach of Ta spatter target of claim 1 which the diameter of average crystal grain is 0.1-300 micrometers by performing 800-1200-degree C heat treatment, and is characterized by dispersion by the location of the diameter of average crystal grain considering as **20% or less.

[Claim 8] Ta spatter target assembly characterized by providing the back up plate combined with Ta spatter target and this target of any 1 term of claims 1-6.

[Claim 9] Ta spatter target assembly of claim 8 characterized by making into a roughening side the part by which the matter with which the spatter of the back up plate was carried out is formed by depositing.

[Claim 10] Claim 8 thru/or 9 Ta spatter target assemblies characterized by carrying out metallic bond of Ta spatter target and the back up plate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to Ta spatter target especially used for formation of the electrode in LSI and Ta film as a diffusion barrier layer of wiring, or the TaN film, its manufacture approach, and an assembly about Ta spatter target, its manufacture approach, and an assembly.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although aluminum and aluminum alloy have so far been spent as the electrode and wiring material for LSI, use of Cu which is more excellent in the (electromigration EM)-proof nature list at stress migration-proof (SM) nature is considered as the degree of integration of LSI goes up. However, since Cu is easily diffused in SiO used as an interlayer insulation film, it needs to enclose Cu in a diffusion barrier layer. The TaN [which forms TiN formed by carrying out the reactant spatter of the Ti target in nitrogen until now by carrying out a reactant spatter in nitrogen in recent years using Ta film and Ta target which are formed using Ta target although it came as a barrier layer] film which is more nearly thermally stable and is excellent in barrier property attracts attention.

[0003] Although this invention persons tried the commercial thing for which Ta layer and a TaN layer are formed using that Ta target how many sorts, since, the sheet resistance of Ta film and the TaN film was also high and the dispersion was also large, although the number of particle on the wafer which formed membranes was excellent in barrier property compared with TiN, it did not come to present practical use with it. Moreover, although it is still unknown about what purity is needed for Ta film and the TaN film as a diffusion barrier layer, for example, the method of reduce a refractory metal element to 3 ppm or less through the wet refinement process which adopts a deposit and sodium reduction of a tantalum fluoride potassium crystal is indicated by JP,6-21346,B, the increment in cost by the special purification process has some which cannot be disregarded industrially.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, if Ta film and the TaN film are formed using the conventional Ta target, particle will occur mostly. Moreover, the sheet resistance of the film is also high and dispersion in resistance is also large. The increment in cost by the special purification process cannot be disregarded industrially. This invention makes it the technical problem to solve these troubles.

[0005]

[Means for Solving the Problem] When Ta film and the TaN film were formed using the conventional Ta target, as a result of particle's studying about the cause to generate [many], it became clear that the large thing of a mean diameter was one of the causes by which the diameter of average crystal grain is 400-500 micrometers, and particle generates many these targets. Moreover, it became clear that it is also effective in particle prevention to reduce the number of the particles of the oxide in a target. In order to lower the sheet resistance after membrane formation, and it was desirable that the amount of oxygen was low in the ability to do and to have made dispersion in sheet resistance small, it became clear that it is also effective to suppress dispersion in the diameter of crystal grain. It was also checked that there is especially no need of they being completely satisfactory even if they exist to some extent if they are 50 ppm or less in a diffusion barrier application, although not much many refractory metal elements will raise the sheet resistance of Ta film and the TaN film if they exist, and high-grade-izing them to less than 3 ppm the amount of impurities of the alkali metal in Ta film and the TaN film, a radioactive element, and transition metals just fulfilling the value for which a

semi-conductor target is asked. Therefore, when it saw industrially, it was found out that a target can be manufactured, without passing through a wet refinement process as shown in JP,6-21346,B which becomes disadvantageous in respect of cost.

[0006] The diameter of (1) (b) average crystal grain of this invention is 0.1-300 micrometers earnestly at such a viewpoint, and dispersion by the location of the diameter of average crystal grain is **20% or less. An oxygen density is 50 ppm or less (Ha). (**) -- about high impurity concentration $Na \leq 0.1$ ppm, $K \leq 0.1$ ppm, $U \leq 1$ ppb, $Th \leq 1$ ppb, $Fe \leq 5$ ppm, $Cr \leq 5$ ppm, nickel ≤ 5 ppm, and Ta spatter target characterized by the sum total of the content of a refractory metal element (Hf, Nb, Mo, W, Ti, and Zr) being 50 ppm or less are offered.

[0007] In relation to a membrane formation rate, this invention persons furthermore, by making total of the rate [in / for stacking tendency of target / a page / 3rd / spatter side, {110} with an atomic high consistency, {200}, and {211},] of area 55% or more It found out that the membranous homogeneity in a wafer was maintained by a membrane formation rate's improving and making dispersion within the target side of total of the rate of area of the field whose number is three less than **20%. Then, this invention offers the above-mentioned Ta spatter target characterized by for total of the intensity ratio of three fields, (2 {110}), {200}, and {211}, being 55% or more, and dispersion in total of the intensity ratio of three fields by the location being **20% or less again.

[0008] In order to prevent exfoliation of the TaN film adhering to the components and side attachment wall in the sputtering system leading to particle, the process which forms Ta film called a pay sting is performed. Since the membrane stress of Ta film becomes high when a hydrogen atom is contained in Ta film, the Ta/TaN film becomes easy to exfoliate and it becomes the cause of an increment of the number of the particle on a wafer from the components and side attachment wall in a sputtering system. this invention persons are setting hydrogen concentration in a target to 20 ppm or less, and found out that it might lower to the number of particle of the level which is satisfactory practically. Therefore, this invention offers one which is further characterized by (3) hydrogen concentration being 20 ppm or less of the above-mentioned Ta spatter targets.

[0009] There is many particle when carrying out the spatter of the part of the surface damage layer by the finish of a spatter side of the initial stage of target use. this invention persons are lessening the average of roughness height after surface finish (Ra) in Ta target, and it found out decreasing a surface damage layer and getting. This invention offers further one of the above-mentioned Ta spatter targets with which the average of roughness height (Ra) of the surface part by which (4) spatters are carried out is characterized by being 0.01-5 micrometers.

[0010] If the oxide layer is formed in the target front face, abnormality discharge occurs and it has become the cause of an increment of particle. In Ta target, this invention persons were setting oxide layer thickness to 200nm or less, decreased the abnormality discharge in early stages of a spatter, and found out that reduction of the number of particle was possible. Then, this invention offers one of the above-mentioned Ta spatter targets with which oxide layer thickness of the surface part by which (5) spatters are carried out is characterized by being 200nm or less again.

[0011] Ta layer or a TaN layer will deposit parts other than the erosion section of a target with advance of sputtering. It will exfoliate, if it becomes more than thickness with this film, and it will become the cause of particle. this invention persons are roughening the front face of the non-erosion section put in the spatter chamber of Ta target, and found out that the re-depository film stopped being able to exfoliate easily and the number of particle decreased according to the anchor effect of the damaged substrate. Then, one which is characterized by this invention making a roughening side the part by which the matter with which the spatter of the (6) targets was carried out is formed by depositing again of the above-mentioned Ta spatter targets is offered.

[0012] In relation to the manufacture approach, the oxygen density of this invention is 50 ppm or less further. About high impurity concentration, and $Na \leq 0.1$ ppm, $K \leq 0.1$ ppm, $U \leq 1$ ppb, $Th \leq 1$ ppb, $Fe \leq 5$ ppm, $Cr \leq 5$ ppm, nickel ≤ 5 ppm and Ta ingot whose sum total of the content of a refractory metal element (Hf, Nb, Mo, W, Ti, and Zr) is 50 ppm or less are prepared. In the manufacture approach of Ta target which processes in cold forging, cold rolling, or its combination, and is finally machined at a target In the middle of processing of said cold forging and cold rolling, in a vacuum, by programming-rate:10-degree-C/The above, And retention temperature: Offer the manufacture approach of Ta spatter target the above (1) which the diameter of average crystal grain is 0.1-300 micrometers, and is characterized by dispersion by the location of the diameter of average crystal grain considering as **20% or less by performing 800-1200-degree C heat treatment.

[0013] Moreover, in another modality, this invention offers Ta spatter target assembly characterized by providing the back up plate combined with one of above-mentioned Ta spatter targets and these targets. It is desirable to make into a

roughening side the part by which the matter with which the spatter of the back up plate was carried out is formed by depositing. In order to gather a membrane formation rate, when carrying out a spatter by high power, it is good to carry out metallic bond of Ta spatter target and the back up plate.

[0014]

[Embodiment of the Invention] As the electrode and wiring material for LSI, use of Cu which is more excellent in the (electromigration EM)-proof nature list at stress migration-proof (SM) nature is considered as the degree of integration of LSI goes up. In this case, it is necessary to surround Cu in a diffusion barrier layer, and the TaNx [which is formed by carrying out a reactant spatter in nitrogen using Ta layer obtained using Ta target or Ta target] ($x=0.5-1.3$) layer which is more nearly thermally stable and is excellent in barrier property attracts attention. However, when the target from the former is used, particle occurs mostly, and the sheet resistance of the film is also high, and dispersion in resistance is also large.

[0015] In order to decrease the particle occurrences at the time of sputtering, it is effective to make the diameter of crystal grain of a target detailed and to reduce the number of the particles of the oxide in a target. Furthermore, in order to lower the sheet resistance after membrane formation, it is desirable that the amount of oxygen is low in the ability to do. Moreover, it is effective in making dispersion in sheet resistance small to suppress to say a core and near the periphery dispersion of the diameter of crystal grain by the location. The diameter of average crystal grain is 0.1-300 micrometers, and it is required for dispersion by the location of the diameter of average crystal grain to be $**20\%$ or less. Moreover, an oxygen density is set to 50 ppm or less. In this invention, the specific resistance of Ta film can display dispersion (σ) in the specific resistance in 270 or less micromegacm and a wafer as 3σ , and can realize $3\sigma \leq 4.5\%$. In order to make the diameter of crystal grain detailed, it is realizable by optimizing the heat treatment temperature after cold forging or cold rolling, and time amount. That is, working ratio at the time of cold forging or cold rolling is enlarged, and heat treatment following it is quickly heated to the lowest possible temperature beyond the temperature which begins recrystallization, and can be realized by cooling, before the diameter of crystal grain makes it big and rough to the magnitude beyond the need. Moreover, since it is easy for the way of the rolling-out method to introduce the uniform amount of processings when cold forging is compared with cold rolling, for suppressing dispersion in the diameter of crystal grain, a cold rolling process is desirable. Programming-rate:10-degree-C the thing for which the above and heat treatment of retention temperature:800-1200 degree C are performed by /is recommended in the middle of processing of cold forging and cold rolling in a vacuum. Moreover, in order to decrease generating of particle, the amount of oxygen must be below the solid-solution limit community of the oxygen in Ta [in / in many / heat treatment temperature]. Furthermore, as mentioned above, in order to lower the sheet resistance after membrane formation, it is desirable that the amount of oxygen is low in the ability to do. The amount of impurities of the alkali metal in Ta film and the TaN film, a radioactive element, and transition metals is enough if the value for which a semi-conductor target is asked is fulfilled. Since it is difficult to reduce oxygen and an impurity component at the process after ingot production in the case of Ta, the amount of oxygen needs to use beforehand the ingot with which 50 ppm or less and the amount of impurities fill the value for which a semi-conductor target is asked, i.e., $Na \leq 0.1 ppm$, $K \leq 0.1 ppm$, $U \leq 1 ppb$, $Th \leq 1 ppb$, $Fe \leq 5 ppm$, $Cr \leq 5 ppm$, and $Nickel \leq 5 ppm$. These impurities are removable by adopting an electron beam melting process and dissolving the high grade Ta powder marketed. In addition, if not much many refractory metal elements exist, in order to raise the sheet resistance of Ta film and the TaN film, a total of 50 ppm is made into a upper limit, but if it is less than [it] when an application is considered to be the diffusion barrier, even if it exists to some extent, since it is satisfactory at all, there will be especially no need of high-grade-izing in less than 3 ppm. Although effectiveness is accepted in leakage current reduction for the application which accumulates a charge as capacitor material by high-grade-izing to less than 3 ppm, the need does not exist especially for a diffusion barrier application. Therefore, when it sees industrially, Ta target of the purity aimed at obtaining this invention can be manufactured only by using commercial high grade Ta powder, without passing through a wet refinement process as shown in JP,6-21346,B which becomes disadvantageous in respect of cost, and being based on electron beam melting. When processing (cold forging, cold rolling) and heat treatment were added, 150 micrometers of diameters of crystal grain and the target of 20 ppm of oxygen densities were produced using the ingot of such high impurity concentration and Ta film and the TaN film were formed, compared with the time of using the target whose mean diameter is 500 micrometers, the number of particle decreased dramatically.

[0016] When the diameter of crystal grain by an electron beam solution process etc. uses a raw material ingot 1mm or more and cold forging and cold rolling are carried out in the direction of a monopodium, even if it heat-treats, the big

and rough grain which suited the raw material ingot will remain. When spatter membrane formation is advanced using this target, the affix of the shape of a projection called a "nodule" to the grain boundary between big and rough grains forms, this nodule serves as a generation source of particle, and the particle on a wafer increases. In order to lose this big and rough grain, it is necessary to combine bundle forging and swaging forging, and to process and carry out plastic deformation from the direction of [more than biaxial]. In order to process it in the thickness direction, the rolling-out method which can introduce the equal amount of processings is excellent, but processible thickness has a limit, and when the thickness of an ingot is larger than width of face, it is difficult [it] to process it in the target direction. In such a case, the forging method is used. Therefore, after usually carrying out cold forging to the thickness which takes out, and can roll out the height of an ingot continuously with cold forging first, it is processed to the thickness made into the purpose with cold rolling. Of course, if it is within the limits of the height and thickness which can be cold-rolled, and you may process it only with cold rolling and it will carry out by taking care that the amount of processings becomes fixed, you may process it only with cold forging.

[0017] By the way, if the amount of processings required in order to obtain a detailed grain from the direction of [more than biaxial] is applied, a crack will arise in an ingot. What is necessary is to heat-treat in the middle of cold working, and just to remove the distortion in an ingot, in order to prevent this ingot crack. And the target of the detailed crystal grain which applies the amount of processings required for 1 shaft orientations cold working and in order to cold-roll desirably and to obtain a detailed grain, performs heat treatment by optimum conditions as stated in the top, and is made into the purpose can be obtained after that. If Ta touches oxygen with heat treatment temperature which is performed here, since oxygen will be quickly spread inside, the oxygen density in a target will go up and it will cause [of particle] an increment, heat treatment performed here must perform touching with oxygen like [in a vacuum] by the approach avoided as much as possible.

[0018] Since spatter effectiveness changes by the crystal orientation of a target, it is also important to arrange the crystal orientation of a spatter side. By arranging distribution of the crystal orientation within a target side, the film pressure homogeneity in the wafer which formed membranes is maintained. The membranous homogeneity in a wafer is maintained by a membrane formation rate's improving compared with what has a random stacking tendency, and making dispersion within the target side of total of the rate of area of the field whose number is three less than **20% by making total of the rate [in / for stacking tendency of target / a page / 3rd / spatter side, {110} with an atomic high consistency, {200}, and {211},] of area 55% or more.

[0019] It is a pay sting (it is the approach of carrying out Normal sputtering in the intervals of N2 reactive sputtering by Ar.) in order to prevent exfoliation of the TaN film which adhered to the components and side attachment wall in the sputtering system leading to particle after forming TaN to the wafer of fixed number of sheets, the time of the burn-in of a new target performed for beginning to use and. Since it is generally the image which makes possible [preventing the particle by exfoliation by the metal film's being that of **** and attaching Ta film on the TaN film], and is sized by the metal film to what a nitride tends to exfoliate in, it is called a pay sting (pasting), and the process which forms Ta film called as it is a kind of a maintenance is performed. Since the membrane stress of Ta film becomes high when a hydrogen atom is contained in Ta film, the Ta/TaN film becomes easy to exfoliate and it becomes the cause of an increment of the number of the particle on a wafer from the components and side attachment wall in a sputtering system. By setting hydrogen concentration in a target to 20 ppm or less, it can lower to the number of particle of the level which is satisfactory practically.

[0020] There is many particle when carrying out the spatter of the part of the surface damage layer by the finish of a spatter side of the initial stage of target use. For this reason, in order to remove the surface damage layer called a burn-in, there is a process which carries out a spatter. If this surface damage layer is thick, it will be necessary to lengthen a burn-in. In order to raise the effectiveness of an LSI manufacture process, it is necessary to lessen a surface damage layer and to stop early particle. In Ta target, by carrying out mechanical-polishing finishing, a surface damage layer can be decreased by lessening the average of roughness height after surface finish (Ra), and it becomes the thickness of the surface damage layer in the range which is satisfactory practically because the average of roughness height (Ra) sets to 0.01-5 micrometers. Ra -- 0.01 micrometers or less -- even if -- processing cost goes up -- in addition, since the effect of the natural oxidation film becomes dominant, it is ineffective to the number of particle of that whose thickness of a surface damage layer decreases.

[0021] In the initial stage of target use, if the oxide layer is formed in the target front face, abnormality discharge will occur and it will become the cause of an increment of particle. In Ta target, by carrying out chemical polishing of what

carried out mechanical-polishing finishing further, oxide layer thickness can decrease the abnormality discharge in early stages of a spatter, and can decrease the number of particle by making it 20nm or less preferably by 200nm or less.

[0022] As for under a spatter, Ta layer or a TaN layer deposits parts other than the erosion section of a target (this film is called the re-depository film). It will exfoliate, if it becomes more than thickness with this film, and it will become the cause of particle. By what (it damages) the front face of the non-erosion section put in the spatter chamber of Ta target (target assembly) which contains the back up plate in the case of the spatter using Ta target is roughened for by sandblasting, etching, etc., according to the anchor effect of the roughened substrate, the re-depository film stops being able to exfoliate easily and the number of particle decreases.

[0023] In order to gather a membrane formation rate, when carrying out a spatter by high power, the melting point of the low material between the target which constitutes a target assembly, and the back up plate is exceeded, or the temperature on the front face of a target rises, and a target organization may be changed exceeding the recovery temperature and recrystallizing temperature of Ta. About Ta target, an elevated temperature can be borne by carrying out metallic bond, such as a diffused-junction method, for a target and the back up plate. Moreover, it can have sufficient reinforcement for the back up plate, and change of a target organization can be suppressed by using good aluminum alloy, and Cu and Cu alloy of heat conduction.

[0024]

[Example]

(Example 1) After fastening and forging EB ingot (configuration: phi130mmx60mmh) of Ta between the colds to phi100mmx100mm, to phi160mmx40mm, it is between the colds and swaging forging was carried out. The temperature up of this was carried out by part for programming-rate/of 15 degrees C, vacuum heat treatment of 1200 degree-Cx 2 hours was carried out, and it cold-rolled to 10mm in thickness further. Next, again, the temperature up was carried out by part for programming-rate/of 15 degrees C, and after heat-treating in a vacuum for 1000 degrees C and 2 hours, it machined in the target configuration. The diameter of average crystal grain of the core of this target was 150 micrometers, and the mean particle diameter near [distant from the core about 12cm] the periphery was 130 micrometers. The analysis value of an impurity Moreover, O:20 ppm, H:30 ppm, Na:<0.01 ppm, They are K:<0.01 ppm, U:<0.01 ppb, Th:<0.01 ppb, Fe:0.01 ppm, Cr:<0.1 ppm, and nickel:<0.1 ppm. A high-melting element Hf: It was a total of 18 ppm in 1ppm, Nb:10ppm, Mo:1ppm, W:3 ppm, Ti:<0.1 ppm, and Zr:3ppm. Moreover, total of the intensity ratio of three fields, {110}, {200}, and {211}, was 61%. When the spatter was performed using this target and the number of the particle on the wafer of the diameter of 6 inch was measured, the number of particle of 0.2 micrometers or more was 30 pieces even in 52 pieces and 300kWh the early stages of sputtering. Moreover, the specific resistance of Ta film was 270micromegacm, and dispersion in a wafer was 3sigma=4.5%, and was good. [of the barrier property]

[0025] (Example 2) Hydrogen concentration produced the target in the same process as an example 1 using EB ingot of Ta which is 15 ppm. The analysis values of an impurity were O:25 ppm, Na:<0.01 ppm, K:<0.01 ppm, U:<0.01 ppb, Th:<0.01 ppb, Fe:0.01 ppm, Cr:<0.1 ppm, nickel:<0.1 ppm, Hf:2ppm, Nb:9ppm, Mo:1ppm, W:4 ppm, Ti:<0.1 ppm, and Zr:1ppm. The diameter of average crystal grain of the core of this target was 150 micrometers, and the mean particle diameter near [distant from the core about 12cm] the periphery was 135 micrometers. Moreover, total of the intensity ratio of three fields, {110}, {200}, and {211}, was 60%. When the number of the particle on the wafer of the diameter of 6 inch was measured in the place which performed several times of Ta pay stings, and carried out the spatter to 300kWh the middle, the number of particle of 0.2 micrometers or more was 20 pieces (the number of particle which is the target (H:30 ppm) of an example 1, and carried out the spatter to 300kWh in addition is 30 pieces). The barrier property was good.

[0026] (Example 3) Mechanical-polishing finishing was carried out and the spatter side (R_a = at this time 15 micrometers) of the target finished to machining like the example 2 was set to R_a =0.3micrometer. When the spatter was performed using this target and the number of the particle on the wafer of the diameter of 6 inch was measured in the early stages of a spatter, the number of particle of 0.2 micrometers or more was 30 pieces (in addition, the number of particle in early stages of [spatter] the target of an example 2 is 52 pieces), and was 16 pieces even in 300kWh.

[0027] (Example 4) Chemical polishing was further carried out for what carried out mechanical-polishing finishing like the target of an example 3, and the surface oxide layer was removed. R_a on this front face of a target was 0.03 micrometers. When depth analysis was performed by the Auger electron analysis apparatus and oxide layer thickness

was measured, this target was 15nm to having been 100nm (6:250nm of examples) in the target of an example 3. When the spatter was performed using this target and the number of the particle on the wafer of the diameter of 6 inch was measured in the early stages of a spatter, the number of particle of 0.2 micrometers or more was 26 pieces, and was 13 pieces even in 300kWh.

[0028] (Example 5) When the spatter was performed about what damaged the front face for the part formed by the reverse of a target side face etc. with sandblasting and the number of the particle on the wafer of the diameter of 6 inch was measured with the target of an example 2, the number of particle of 0.2 micrometers or more was 14 pieces even in 52 pieces and 300kWh the first stage.

[0029] (Example 6) With the target of an example 2, bonding was carried out to the back up plate made from aluminum alloy (A5052) by the diffused-junction method (virtual junction temperature: 300-650 degrees C). About this target, it is 10 W/cm². For 30 seconds, for a spatter and 90 seconds, after repeating a cycle called a halt 30 times, when the diameter of crystal grain of a target was measured, with spatter power density, it was not different from 150 micrometers. The number of particle was 18 pieces even in 38 pieces and 300kWh the first stage.

[0030] (Example 1 of a comparison) The ingot of the same lot as the target of an example 2 was started to phi130mmx60mmh, bundle forging between the colds was not performed, but it is between the colds to direct phi160mmx40mm, and swaging forging was performed. It heat-treated in the vacuum, and to 10mm in thickness, it is between the colds, swaging forging of this disk was carried out, and this was heat-treated in the vacuum for 1200 degrees C and 2 hours, and was machined in the target configuration for 1200 degrees C and 2 hours. The organization of this target was an organization which has a fine crystal in an about 10-20mm big and rough crystal. The mean particle diameter near [where the mean particle diameter of a core separated from 500 micrometers and a core about 12cm] the periphery was 300 micrometers. Moreover, total of the intensity ratio of three fields, {110}, {200}, and {211}, was 59%. When the spatter was performed using this target and the number of the particle on the wafer of the diameter of 6 inch was measured, the number of particle of 0.2 micrometers or more was 50 pieces even in 80 pieces and 300kWh the first stage. Moreover, dispersion in the specific resistance in a 260micromegacm wafer of the specific resistance of Ta film was 3sigma=8.5%.

[0031] (Example 2 of a comparison) Ta ingot (O:80 ppm and Na: -- < -- 0.01 ppm) K: <0.01ppm, U:<0.01ppb, Th:<0.01ppb, By Fe:0.01ppm, Cr:<0.1ppm, nickel:<0.1ppm, Hf:1ppm, Nb:15ppm, Mo:3ppm, W:3 ppm, Ti:1.5ppm, and Zr:5ppm A total of 27 ppm of refractory metal elements was started to phi130mmx60mmh, and the target was produced by the same approach as an example 1. The mean particle diameter near [where the mean particle diameter of a core separated from 15 micrometers and a core about 12cm] the periphery was 130 micrometers. Moreover, total of the intensity ratio of three fields, {110}, {200}, and {211}, was 58% of **. When the spatter of the spatter was performed and carried out using this target, the number of particle of 0.2 micrometers or more of the number of the particle on the wafer of the diameter of 6 inch was 50 pieces to 78 pieces and 300kWh the first stage. Moreover, dispersion in the specific resistance in a 350micromegacm wafer of the specific resistance of Ta film was 3sigma=4.8%.

[0032] (Example 3 of a comparison) The ingot of the same lot as the target of an example 2 was started to phi130mmx60mmh, after fastening and forging between the colds to phi100mmx100mmh, to phi160mmx40mm, it is between the colds and swaging forging was carried out. Since the crack produced this from the side face in the place cold-rolled to 30mm in thickness, processing beyond this was not completed.

[0033] (Example 4 of a comparison) The ingot of the same lot as the target of an example 2 was started to phi130mmx60mmh, after fastening and forging between the colds to phi112mmx80mmh, to phi160mmx40mm, it is between the colds and swaging forging was carried out. After heat-treating rolling in the place which cold-rolled this to 20mm in thickness in stop and programming-rate part 1000 degrees C for 1/2 hours, and the vacuum of 15 degrees C, it machined in the target configuration. The mean particle diameter near [where the mean particle diameter of a core separated from 100 micrometers and a core about 12cm] the periphery was 500 micrometers. Total of the intensity ratio of three fields, {110}, {200}, and {211}, was 50%. When the spatter was performed using this target and the number of the particle on the wafer of the diameter of 6 inch was measured, the number of particle of 0.2 micrometers or more was 42 pieces even in 55 pieces and 300kWh the first stage. Moreover, dispersion in the specific resistance in a 260micromegacm wafer of the specific resistance of Ta film was 3sigma=8%.

[0034] The data of an example and the example of a comparison are collectively shown in Table 1.

[0035]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
熱処理温度 (1回目) (℃)	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1400	1200	1200	1250
熱処理温度 (2回目) (℃)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1250	1000	1000	-
粒径 (μm)	150-130	150-135	150-135	150-135	150-135	150-135	160-180	300-500	130-150	-
粒径ばらつき (%)	13	10	10	10	10	10	10	10	13	-
O (ppm)	20	25	25	25	25	25	26	80	25	>100
N a (ppm)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
K (ppm)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
U (ppb)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
T h (ppb)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
F e (ppm)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
C r (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
N i (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
H f (ppm)	1	2	2	2	2	2	2	1	2	2
N b (ppm)	10	9	9	9	9	9	9	16	9	9
M o (ppm)	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1
W (ppm)	3	4	4	4	4	4	4	3	4	4
T i (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Z r (ppm)	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
H (ppm)	30	16	16	16	16	16	16	16	16	16
結晶方位強度比 (%)	61	60	60	60	60	60	59	58	58	50
R a (μm)	2.6	2.5	0.3	0.03	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
堆化物層厚さ (nm)	100	100	100	15	100	100	150	100	100	100
非エロージョン面粗化	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	なし	なし
粒粒接合	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	なし
パーティクル数 (初期)	52	62	30	26	52	34	80	76	76	56
パーティクル数 (300khまで)	30	20	16	13	14	16	50	50	-	42
膜の出抵抗 ($\mu\text{N} \cdot \text{cm}$)	270	200	250	260	260	260	350	-	-	260
出抵抗ばらつき (%)	4.5	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.8	4.8	-	8
バリア特性	良好	良好								
備考										

[0036]

[Effect of the Invention] By use of Ta spatter target of this invention, there is little particle and it can obtain little Ta film and the TaNx ($x=0.5-1.3$) film of dispersion of resistance. When it sees industrially, a target can be manufactured without passing through the special wet refinement process which becomes disadvantageous in respect of cost.

[Translation done.]